

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-119715

(43)Date of publication of application : 06.06.1986

(51)Int.Cl.

D01F 9/12

(21)Application number : 59-239047

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.11.1984

(72)Inventor : KOMATSU YUKINARI
UCHIYAMA KEISUKE

(54) PRODUCTION OF CARBON FIBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a carbon fiber having high generation density and long fiber length, in high efficiency, by a vapor-phase process, by reacting a hydrocarbon at a specific temperature to effect the formation of fiber, and treating the fiber in an inert gas at a temperature within the ordinary fiber-forming temperature zone.

CONSTITUTION: A hydrocarbon such as benzene is introduced together with a carrier medium (preferably hydrogen gas, etc.) into a reaction system, and made to react by heating at 650W950°C in the presence of a metal (compound) catalyst, and the produced carbon fiber is grown by the treatment with an inert gas such as N₂ gas or a mixture of an inert gas and an active gas at 1,000W1,300°C to obtain the objective fiber. The gas used in the growing process is preferably an inert gas or a mixture composed mainly of an inert gas. The metal (compound) catalyst is preferably a transition metal (compound) such as Fe, ferrocene, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-119715

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月6日

D 01 F 9/12

6791-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 炭素繊維の製造法

⑰ 特 願 昭59-239047

⑱ 出 願 昭59(1984)11月13日

⑲ 発 明 者 小 松 行 成 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 内 山 圭 介 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 川北 武長

明 細 書

1. 発明の名称

炭素繊維の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 炭化水素類を搬送媒体とともに反応系内に導入し、触媒作用を有する金属または金属化合物の存在下に炭化させる炭素繊維の製造法において、加熱温度650～950℃で該炭化水素類を反応させる第1工程、次いで加熱温度1000～1300℃で不活性ガス単独または不活性ガスと活性ガスとの混合ガスによって処理する第2工程とを含むことを特徴とする炭素繊維の製造法。

(2) 前記金属または金属化合物が遷移金属または遷移金属化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の炭素繊維の製造法。

(3) 前記第1工程における気相中の炭化水素類の濃度が0.1～10容量%であり、かつその反応時間が0.5分間以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の炭素繊維の製造法。

(4) 前記第2工程におけるガス中の活性ガス濃

度が30容量%以下であり、かつ該ガスの室温換算流速が30～300cm/分であり、かつ処理時間が1分以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の炭素繊維の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は炭素繊維の製造法に関し、さらに詳しくは炭化水素類を原料とし、高効率で炭素繊維を製造する方法に関するものである。

炭素繊維は高強度、高弾性率などの優れた性質を有し、各種複合材料として近年脚光を浴びている材料である。従来、炭素繊維は有機繊維を炭化することによって主に製造されているが、炭化水素類の熱分解および触媒反応によって生成する炭素繊維も知られている。後者の気相法炭素繊維は前者の炭素繊維に比べ、優れた結晶性、配向性を有しているため、高強度、高弾性率を兼備する複合材料として、多方面の用途が期待されている。

(従来の技術)

気相法による炭素繊維の製造法は種々提案され

ているが、一般的には鉄、ニッケル等の遷移金属単体またはそれらの合金からなる超微粒子を散布した繊維生成用基材を電気炉の反応管内に設置し、不活性雰囲気にした後、炉温を所定温度まで上昇させて炭化水素と水素の混合ガスを通気し、熱分解および触媒反応により前記基材上に炭素繊維を生成させている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、この方法は、繊維の発生密度が充分ではなく、かつ繊維生成の再現性が非常に悪く、繊維がほとんど生成しない場合もしばしば起こり、未だ工業生産の段階には到っていないのが現状である。一般に触媒として用いられる超微粒子状金属は一次粒子が多数連結した二次粒子を形成しており、1ヶの金属超微粒子(一般的には粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下)を核として生成する気相法炭素繊維の製造では、昇温過程で凝集粒子を生じたり、焼結を起こしたりするために、触媒存在量に対して生成する炭素繊維が極めて少ないのが現状である。特に繊維の成長速度が大きい $1000\sim13$

00°C においては微粒子状金属が焼結し易いため、繊維の発生密度(基材単位面積あたりの発生本数)の向上を著しく阻害している。

本発明の目的は、上記従来の欠点を除去し、気相中で、高発生密度で、かつ収率よく炭素繊維を製造する方法を提供することにある。

本発明者らは、炭素析出能を有する炭化水素含有ガスを電気炉の反応器内に通し、該ガスの熱分解および触媒反応を行なう炭素繊維の製法について、種々の検討を行なった結果、加熱温度およびガス処理法が重要な因子であることを見出し、本発明に到達したものである。

本発明は、従来法のように繊維生成帯域(加熱温度 $1000\sim1300^{\circ}\text{C}$)で繊維を生成させるのではなく、予め加熱温度 $650\sim950^{\circ}\text{C}$ で炭化水素を反応させて繊維を生成させ、次いで加熱温度 $1000\sim1300^{\circ}\text{C}$ で不活性ガス単独または不活性ガスと活性ガスとの混合ガスによって処理する少なくとも二段階で行なうものである。

すなわち、本発明は、炭化水素類と搬送媒体(

3

例えばキャリアガス)を反応器内に導入し、触媒作用をする金属または金属化合物の存在下に炭化水素類を炭化させる炭素繊維の製造法において、加熱温度 $650\sim950^{\circ}\text{C}$ で該炭化水素類を反応させる第1工程、次いで加熱温度 $1000\sim1300^{\circ}\text{C}$ で不活性ガス単独または不活性ガスと活性ガスとの混合ガスによって処理する第2工程とからなることを特徴としている。

本発明において、第1工程の温度が 650°C 未満では繊維の発生がほとんどみられず、また 950°C を超えると金属微粒子の凝集が進行してミクロンサイズの粒子が多数生成し、有効な繊維が生成しない。加熱温度を $650\sim950^{\circ}\text{C}$ にすることにより繊維が高発生密度で生成するが、この温度域のみの加熱では繊維の成長速度が極めて小さく、生成繊維の径は $0.01\sim0.1\mu$ 、長さは数 μ ~数十 μ 、アスペクト比としては高々数百~数千であるので、例えば補強用繊維等として実用に供することはできない。

しかし、本発明者らは、驚くべきことに、第1

4

工程で $650\sim950^{\circ}\text{C}$ で炭化水素を反応させたのち、加熱温度 $1000\sim1300^{\circ}\text{C}$ で不活性ガス単独または不活性ガスと活性ガスの混合ガスによって処理することにより、高発生密度を維持しつつ高成長速度を有する繊維が発現することを見出し、本発明に到達したものである。

本発明で用いる炭化水素類(以下、単に炭化水素ということがある)は、炭素繊維の製造に使用できるものであれば特に限定されず、例えば脂肪族炭化水素類(例えばメタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレン、アセチレンなど)、芳香族炭化水素類(例えばベンゼン、トルエン、キシレンなど)、多環芳香族炭化水素類(例えばナフタリン、アントラセン、フェナントレンなど)、脂肪族炭化水素類(例えばシクロヘキサン、シクロペンタジエンなど)、その他炭化水素を主体とする原料などを用いることができる。

本発明に用いる不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン等が挙げられ、また活性ガスとしては水素、水素気、アンモニア、塩化

水素、塩素、酸素、一酸化炭素、一酸化窒素、一酸化炭素、硫化水素等が挙げられる。また搬送媒体（キャリアガス）としては、水素、アルゴン、窒素などが好ましく用いられる。これらのガスには必要に応じて酸化性ガスを混合してもよい。

本発明において、触媒として用いる金属または金属化合物は遷移金属または遷移金属化合物が好ましい。遷移金属とは、原子番号21のScから30のZnまで、39のYから48のCdまで、57のLaから80のHgまで、89のAc以上の元素を言う。遷移金属化合物としては、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、塩化物、硫化物、水酸化物、酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物などの無機化合物、さらにフェロセン、ペンタカルボニル鉄などの有機金属化合物などが挙げられる。

金属または金属化合物を反応系内に存在させる方法としては、前記金属または金属化合物を水および/または有機溶媒に均一に溶解、または分散させて繊維生成用基材に含浸、担持させたものを反応器内に置くか、有機金属化合物、塩化物など

のような揮発性の高いものは、そのまま又はガス状として反応器内に直接供給するか、または前記の有機金属化合物、塩化物等が炭化水素に可溶なもの、または金属が炭化水素に分散可能なものは、これらを含む液状の炭化水素を直接反応器内にパイプ等で吹込んでよい。繊維生成用基材としては、一般にアルミナ質ムライト質、石英、炭素質、黒鉛質炭化ケイ素質などのパイプ、板、^{粒状物}繊維などが用いられる。また反応器およびガス導入パイプ等の材質は、繊維成長温度1000～1300℃の温度範囲で耐えるものであればいかなるものも使用でき、例えばアルミナ質、ムライト質などのセラミックスが用いられる。なお、金属および金属化合物と炭化水素の両者を別々に吹き込んで反応器内で混合してもよい。これらの方法は何ら制限されるものではなく、所望の繊維形態に応じて任意に設定することができる。繊維生成用基材に該金属または該金属化合物を散布する場合は、炭素繊維の発生密度の点から繊維生成用基材の単位面積当たり0.1～100m-mol/m²が好まし

7

く、1～10m-mol/m²がより好ましい。散布密度が高すぎると、金属微粒子の重なりが多くなるため、昇温過程において凝集粒子が生成し易くなる。一般に気相法炭素繊維は1ヶの金属超微粒子に1本の繊維が生成、成長するものであり、金属超微粒子を繊維生成用基材に存在させる場合は、該微粒子を基材上に孤立した状態で分散させることが好ましい（特願昭58-82815号）。

金属または金属化合物を反応器内に直接供給する方法においては、流動床プロセスにより繊維の連続製造が可能である。

本発明において、加熱温度650～950℃で反応させる第1工程において、炭化水素を含む混合ガス中の炭化水素の濃度は0.1～10容量%が好ましく、0.5～5容量%がより好ましい。第1工程における反応時間は0.5分間以上が好ましいが、炭化水素が低濃度の場合は処理時間を長くし、炭化水素が高濃度の場合は処理時間を短くする。好ましくは、例えば炭化水素の濃度が0.5～3容量%のときは処理時間を3～30分間とすること

8

により、本発明の効果を顕著に発揮することができる。炭化水素の供給量が不足すると繊維の生成が不十分となり、炭化水素を過剰に供給すると、炭素の多量析出により触媒活性が失われるため、第2工程において成長する繊維が少なくなる。

第1工程までの昇温ないし第1工程までに触媒活性の維持のために金属化合物の還元処理を要する場合は、キャリアガスとして水素ガスのような還元性ガス単独または大部分が水素ガスである方が好ましい。

本発明の第2工程において、加熱温度1000～1300℃で不活性ガス単独または不活性ガスと活性ガスとの混合ガスによって処理することにより、第1工程において繊維長が高々100μ程度のものが数mm～数cm長の繊維に成長する。このように炭化水素を新たに供給しなくても繊維が成長する理由は明らかではないが、金属超微粒子に過剰に析出した炭素もしくは中間体または未反応の炭化水素が、活性を失っていない触媒粒子によって反応し、高成長速度で成長するものと推定さ

れる。

第2工程における使用ガスは、繊維成長を有効に行なわせるために、不活性ガス単独または大部分が不活性ガスのほうが好ましい。これらは触媒粒子、炭化水素条件等により適宜設定することができるが、一般にガス中の活性ガス濃度は30容量%以下、特に10容量%以下が好ましい。該ガスの室温換算流速（反応器内の加熱温度は1000～1300℃であるが、これを室温に換算したときのガス流速値）は30～300cm/分が好ましく、50～200cm/分が特に好ましい。また処理時間（滞留時間）は1分以上が好ましい。この場合、ガス流速が高速では短時間処理、低速では長時間処理が好ましい。

次に、本発明の気相法炭素繊維製造法に用いる装置および操作の一例を第1図により説明する。装置は、発熱体を備えた電気炉1に反応管2を設置し、長さ方向に仕切って第1炉および第2炉とし、反応管2の一端からガス1およびガス2の供給管10および20を挿入し、供給管10の先端

が第1炉の入口に、供給管20の先端ノズル（多孔部）が第2炉に位置するように配置したものとなる。第1炉、第2炉には、それぞれ温度調節計（TIC）14、15が設置されている。供給管10には、三方コック3を介して恒温槽4に収容された原料（炭化水素）の蒸発器5およびバイパス管8が連結されており、ガス1のみ、またはガス1に同伴させて所定量の原料を反応器2に供給できるようになっている。この装置において、予め金属または金属化合物を分散させた繊維生成用基材7が第1炉内に配置される。繊維用基材7は、タングステン線17を連結し、速度調節用モータ18により間欠的または連続的に任意の速度で移動できるようになっている。次に三方コック3およびバイパス管8を経てキャリアガス1のみを供給管10から反応管2内に導入する。第1炉を650～950℃、第2炉を1000～1300℃に設定し、キャリアガス1を流しながら、該所定温度まで昇温する。昇温後、三方コック3を回してキャリアガスを恒温槽4中の蒸発器5内に

11

入れ、所定濃度の炭化水素6を所定時間キャリアガスと共に供給する。この時、第1炉において予め金属微粒子を存在させた繊維生成基材7に長さ数μ～数十μの炭素繊維が生成する。その後、該基材7を第2炉に移動してガス2（不活性ガスまたは不活性ガスと活性ガスとの混合ガス）をガス供給管20を用いて所定時間通気する。この時基材7の繊維は数mm～数cmに成長する。反応終了後、モータ18を駆動してタングステン線17に連結された基材7を牽引し、生成した炭素繊維を回収する。

第1図は、繊維生成用基材を移動させて半連続または連続的に気相法炭素繊維を製造する態様を示したものであるが、繊維生成用基材を使用せずに、金属または金属化合物と共に反応器内に導入し、流動床プロセスとして連続的に繊維を製造することも可能である。

（発明の効果）

本発明方法によれば、高発生密度で、繊維長が長く、かつ所望の太さの気相法炭素繊維を収率よ

12

く製造することができ、工業的に極めて有利である。得られた炭素繊維は、従来法に比べて、優れた繊維物性および高アスペクト比を有し、例えば補強用繊維等として有用である。

（実施例）

以下、具体的実施例により本発明の態様を詳しく説明する。

実施例2

平均粒径100Åの鉄粉（Fe）（真空冶金株式会社製）の表面層にオレイン酸イオンを吸着させたのち、イソオクタン中に均一分散させ、該分散液をスプレーにて黒鉛質基材（内径50mm、長さ200mmの筒状材料を長さ方向に2分割してトイ状にしたもの）の凹部にFe6mgを存在させた。該基材をムライト質反応管（内径52mm、長さ1500mm）内の中央部に装入し、該反応管内をアルゴンガスで置換後、水素ガス100cc/分を通気しながら800℃まで昇温した。昇温後15分間保持したのちベンゼン5容量%を10分間通気し、前記基材上に炭素繊維を生成せしめた（

第1工程)。この繊維は繊維径 $0.01 \sim 0.1 \mu$ 、長さ $10 \sim 100 \mu$ 程度であった。その後水素ガスのみを通気しながら 1100°C まで昇温した。昇温後、アルゴンガス $1000 \text{ cc}/\text{分}$ (反応管内の室温換算流速 $51 \text{ cm}/\text{分}$)を15分間通気した(第2工程)。冷却後、反応管内のガスをアルゴンに置換して炉内から繊維生成用基材を取出し、生成した炭素繊維の生成量、繊維径、繊維長、繊維発生密度を測定した。その結果を第1表に示す。

実施例1

800°C で通気するベンゼン量を 0.25 容量%とし、該温度での通気時間を 180 分間とした以外は全て実施例1と同様の方法にて炭素繊維を生成させた。その結果を第1表に示す。

比較例1

実施例1と同様の方法にてFeを存在させた基材を反応管内に設置し、水素ガス $100 \text{ cc}/\text{分}$ を通気しながら 1100°C まで昇温した。昇温後 15 分間保持した後、ベンゼン 5 容量%を 10 分間通気した。冷却後、生成した炭素繊維の生成量、

繊維径、繊維長、繊維発生密度を測定した。その結果を第1表に示す。

比較例2～3

第1工程の加熱温度を 600°C (比較例2)および 1000°C (比較例3)とする以外は実施例1と同様にして炭素繊維を生成させた。その結果を第1表に示す。

比較例4～5

第2工程のガス処理において、水素ガス $100 \text{ cc}/\text{分}$ (比較例4)、水素ガス $500 \text{ cc}/\text{分}$ アルゴンガス $500 \text{ cc}/\text{分}$ (比較例5)とする以外は実施例1と同様にして炭素繊維を生成させた。その結果を第1表に示す。

実施例3

実施例1と同様の方法にてFeを存在させた基材を2組連結したものを反応管内に装入し、第1図に示すようにガス出口側に該基材に移動できるように設置した。水素ガス $100 \text{ cc}/\text{分}$ を通気しながら第1炉(炉長 400 mm)を 800°C 、第2炉(炉長 400 mm)を 1100°C まで昇温した。

15

昇温後、該基材を $2 \text{ cm}/\text{分}$ の速度でガス出口側に移動しながら基材進行方向の先頭基材が第1炉の中心を通過するときにベンゼン 5 容量%を 10 分間通気した。次いで先頭基材が第2炉の中心を通過するときにアルゴンガス $2000 \text{ cc}/\text{分}$ (反応管内の室温換算流速は第1炉の水素ガスと併せて $107 \text{ cm}/\text{分}$)を 10 分間通気した。後方の基材についても先頭基材と同様に処理した後、窒素ガスを通気しながら冷却した。冷却後、繊維生成基材に生成した炭素繊維の生成量、繊維径、繊維長および繊維発生密度を測定した。その結果を第1表に示す。

比較例6

実施例2における第1炉での処理第2炉(加熱温度 1100°C)で実施し、第2炉でのアルゴンガス処理を行わせない以外は実施例2と同様に行い炭素繊維を生成させた。その結果を第1表に示す。

実施例4

繊維生成基材に触媒粒子を予め存在させずに、

16

第1図の第1炉(加熱温度 800°C)に水素ガス $100 \text{ cc}/\text{分}$ と共にベンゼン 5 容量%とガス状フエロセン $10 \text{ mg}/\text{分}$ を 10 分間供給した。その他は実施例3と同様に操作して炭素繊維を生成させた。その結果を第1表に示す。

以下余白

17

—85—

18

第 1 表

例示番号	第1工程反応条件			第2工程処理条件			炭素繊維生成結果			
	加温 温度 (℃)	炭化水素 濃度 (容量%)	炭化水素 通気 時間 (分)	ガス種類 不活性ガス流量 —— 活性ガス流量	室温換 算ガス 流速 (cm/分)	ガス処 理時間 (分)	生成量 (mg)	平 均 繊維径 (μ)	平 均 繊維長 (mm)	繊維発 生密度 (本/mm)
実施例 1	800	5	10	アルゴン / ナシ	51	15	1.7	0.05	10.5	1340
実施例 2	800	0.25	180	アルゴン / ナシ	51	15	1.8	0.07	9.6	1270
比較例 1	1100	5	10	——	——	——	0.2	0.12	8.5	34
" 2	600	5	10	アルゴン / ナシ	51	15	0.3	0.09	9.0	85
" 3	1000	5	10	アルゴン / ナシ	51	15	0.3	0.09	9.2	83
" 4	800	5	10	ナシ / 水素	51	15	0.3	0.09	9.5	81
" 5	800	5	10	アルゴン(500) 水素(500)	51	15	0.4	0.08	9.8	132
実施例 3	800	5	10	アルゴン(2000) 水素(100)	107	10	4.4	0.06	10.1	1250
比較例 6	1100	5	10	——	——	——	0.3	0.11	8.0	32
実施例 4	800	5	10	アルゴン(2000) 水素(100)	107	10	5.2	0.06	11.0	1360

19

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例を示す炭素繊維製造装置の縦断面略図である。

1…電気炉、2…反応管、3…三方コック、4、…恒温槽、5…炭化水素の蒸発器、6…炭化水素化合物、7…繊維生成用基材、8…バイパス管、10、20…ガス供給管。

代理人 弁理士 川 北 武 長

